第30卷 第1期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 1
2016 年 1 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH January 2016

石墨烯作为润滑油添加剂在青铜织构表面的摩擦磨损行为*

赵 磊 蔡振兵 张祖川 张 旭 林映武 彭金方 朱旻昊

(西南交通大学摩擦学研究所 成都 610031)

摘 要 采用球面接触往复移动方式, 使用UTM-2摩擦磨损试验机考察了石墨烯作为润滑油添加剂的摩擦磨损性能。用TEM、SEM、XRD、红外光谱、拉曼光谱等手段对石墨烯的形貌和结构进行表征, 用PAO4作为基础油和添加质量分数为0.01%石墨烯(GP)的润滑油进行对比, 研究了在不同温度和不同织构面积率下的摩擦学性能。结果表明: 在润滑油中添加石墨烯能显著改善摩擦磨损性能, 温度为60℃和100℃时的效果最明显。在60℃和100℃工况下, 在PAO4基础油中相对于原始表面各种织构都增大了摩擦系数和磨损率, 在25℃和150℃工况下表面织构对摩擦磨损的影响不大; 使用含有石墨烯的润滑油在不同温度下织构面积率为5%时摩擦系数较低, 织构面积率为20%时摩擦系数较高, 织构面积率为10%时磨损率较低。

关键词 无机非金属材料, 石墨烯, 添加剂, 织构, 摩擦磨损

分类号 TH117 文章编号 1005-3093(2016)01-0057-06

Tribological Properties of Graphene as Effective Lubricant Additive in Oil on Textured Bronze Surface

ZHAO Lei CAI Zhenbing** ZHANG Zuchuan ZHANG Xu LIN Yingwu PENG Jinfang ZHU Minhao

(Tribology Research Institute, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China Nos. 51375407 & U1530136.

Manuscript received February 10, 2015; in revised form March 24, 2015.

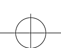
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (028)87600601, E-mail: czb-jiaoda@126.com

ABSTRACT The friction and wear properties of graphene (GP) as a lubricant additives were investigated by means of a UTM-2 tribometer *via* a ball on plate contact reciprocating sliding. The molecular structure and morphology of graphene nano sheets were characterized by TEM, SEM, XRD, IR and Raman spectroscopy. The friction and wear test was performed with lubricant of PAO4 oil without and with addition of 0.01% graphene (GP) respectively at different temperatures for the textured bronze with different ratio of textured area. The results show that GP can effectively reduce the friction and wear, especially at 60℃ and 100℃. For the simple PAO4 oil, the bronze with untextured surface exhibits the lowest friction coefficient and wear rate at 60℃ and 100℃; whilst, with the increasing ratio of the textured area, the friction coefficient and wear rate increase. For graphene-containing PAO4 lubricating oil, the friction coefficient is lower for the bronze with 5% textured area, while higher for those with 20%; the wear rate is lower for the bronze with 10% textured area.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, graphene, additive, texture, friction and wear

减少摩擦引起的能源损耗和材料损失, 是当今的重要挑战之一。控制摩擦磨损最传统的方法是在接触表面采用固体或者液体润滑剂, 但是寻找一种高效润滑、环境友好和价格低廉的润滑剂比较困难[1]。作为一种新兴材料, 石墨烯具有高的比表面积[2]、突出的导热、力学性能[3]和非凡的电子传递性能[4]等一系列优异的特性, 引起了科技工作者的极大兴趣。石墨烯在溶液中极易团聚而难以形成稳定的分散液, 使其在润滑领域的应用受到限制。Varrla等[5]用超声分散法将石墨烯均匀的分散在基础油中以考察其摩擦学性能, 发现当石墨烯浓度为0.025 mg/mL时摩擦系数下降了80%, 磨痕直径

* 国家自然科学基金51375407, U1530136资助项目。
2015年2月10日收到初稿; 2015年3月24日收到修改稿。
本文联系人: 蔡振兵
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.082



减小33%。Lin等[6]用硬脂酸($C_{18}H_{36}O_2$)和油酸($C_{18}H_{34}O_2$)对石墨烯进行表面改性, 阻止石墨烯的团聚和沉淀现象以使其均匀分散在基础润滑油中。结果表明, 当石墨烯添加质量分数(下同)为0.075%时表现出优异的摩擦学性能。张伟等[7]用N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)与石油醚清洗增强石墨烯的亲油性, 以聚异丁烯丁二酰亚胺为分散剂制备了0.001%和0.005%的石墨烯稳定悬浮液, 发现含有石墨烯的润滑油表现出良好的减摩性能。近年来的研究结果表明[8-10], 表面织构化可改善两接触表面的摩擦学性能, 因为表面织构有利于产生流体动压润滑[11, 12]、储存润滑油[13]和容纳磨屑[14]。本文以石墨烯作为润滑油添加剂研究其在不同温度和不同织构面积率工况下的摩擦学特性, 并分析其作用机理。

1 实验方法

实验材料: 石墨烯和青铜材料。石墨烯的牌号为MX-AL; 下试样青铜材料的牌号为633(%, 6.1Sn, 6.5Zn, 2.1Pb, bal-Cu, 质量分数), 尺寸为25 mm×12 mm×6 mm, 通过激光刻蚀制备。采用脉冲Nd: YAG激光器加工系统, 波长1064 nm, 平均功率10 W, 脉宽5~25 ns; 加工参数脉冲10 kHz, 扫描速率5 mm/s, 改变微凹坑平面间隔(X、Y)来获得不同的面积率, 制备了3种不同面积率的织构, 分别记做1#、2#、3#, 对应面积率5%、10%、20%, 原始表面记为0#, 表面织构的特征参数列于表1。

摩擦磨损试验在UMT-2多功能摩擦磨损试验机上进行, 采用球面摩擦方式。上试样GCr15钢球的直径为9.5 mm, 长度为25 mm, 下试样青铜的尺寸为25 mm×12 mm×6 mm。有4种不同面积率的织构表面0(原始表面), 5%, 10%, 20%。下试样固定在装有润滑油的槽中, 槽下方安装有加热装置, 可以实现不同温度。试验分别采用PAO4润滑油作为基础油和添加0.01%石墨烯的PAO4润滑油作为润滑油。具体实验参数如下: 法向载荷F_n为5 N, 滑动距离8 mm, 滑动速率5 mm/s, 实验时间6000 s, 实验温度分别为25℃(室温)、60℃、100℃、150℃。

摩擦磨损试验结束后, 分别清洗上下试样并充分干燥, 用Olympus BX60M光学显微镜(OM)观察对摩球冠和平面试样的磨痕表面形貌; 用NanoMap-D二维轮廓仪扫描磨痕二维轮廓, 并计算出青铜试样的磨损率; 用JOEL JSM-6610LV扫描电子显微镜(SEM)观察磨痕的形貌, 并用Oxford X-MAX50 INCA-250 EDS测试其表面元素成分, 分析其摩擦化学反应机制。

2 结果和讨论

2.1 石墨烯在润滑油中分散性能

石墨烯呈片状结构, 表面有褶皱起伏和叠加。为了降低表面能, 单层石墨烯由二维向三维形貌转换, 褶皱是二维石墨烯存在的必要条件[15]。结构完整的石墨烯化学稳定性好, 不易与其它介质相互作用, 且层间存在很大的范德华力, 在许多常见的溶液中易发生团聚, 不易形成稳定的分散液[16]。提高石墨烯在基础润滑油中的分散性目前主要有两种方法: ①添加分散剂使石墨烯均匀地分散在基础油中; ②进行适当的表面改性以增强石墨烯的亲油性, 提高石墨烯的分散性[7]。本文以Span-80(SP)为分散剂使石墨烯均匀稳定地分散在基础油中, 具体步骤为: 在PAO4润滑油中添加0.01%的石墨烯(GP)和1%的Span-80(SP), 然后用磁力搅拌器搅拌10 min, 最后进行超声振荡分散30 min得到稳定的石墨烯润滑油分散液。图1给出了石墨烯在润滑油中的分散情况。由于0.01%石墨烯浓度太低不易观察, 作为对比又配置了质量分数为0.05%的石墨烯溶液。

由图1可见, 在静置3 d后各石墨烯润滑油液体均发生部分沉淀, 3、4瓶石墨烯液体浓度太低不易

表1 表面织构参数

Table1 Geometric parameters of the texture

Parameter	Sample No.			
	0#	1#	2#	3#
Long axis of the ellipse-a /μm	0	200	200	200
Short axis of the ellipse-b /μm	0	100	100	100
Vertical distance-Y /μm	0	300	300	300
Horizontal distance /μm	0	523.6	261.8	130.9
Depth /μm	0	20	20	20
Area ratio	0	5%	10%	20%

观察, 2瓶颜色较1瓶偏暗。结果表明, 添加1%SP石墨烯润滑油分散性和稳定性更好, 1瓶中有部分石墨烯发生团聚。静置9 d后各个石墨烯溶液的沉淀更加明显, 从1瓶中可更为清晰地观察到石墨烯的团聚现象, 2瓶中石墨烯虽也有沉淀, 但分散均匀, 没有明显的团聚。这表明, Span-80能有效地使石墨烯均匀分散在润滑油中。

2.2 摩擦系数分析

图2给出了摩擦系数曲线。可以看出, 添加0.01%石墨烯后摩擦系数下降非常显著。在60℃和100℃改善的效果最为明显, 可减小摩擦系数75%; 150℃下在初始阶段改善明显, 随着摩擦的进行摩擦系数趋近相同。PAO4润滑条件下, 在60℃、100℃、150℃摩擦系数在初始阶段会有一个上升期, 随后开始缓慢下降。其原因是, 在磨损过程初期跑合阶段表膜去除和球冠被去除导致形貌变化; 在25℃摩擦系数比较平稳, 因为此时温度较低, 氧化反应平缓, 磨屑较少; 在60℃和100℃摩擦系数较大, 因为摩擦导致氧化反应激烈, 产生较多磨屑; 在150℃摩擦系数较小, 因为在此温度下润滑油已经部分分解, 氧化反应不激烈, 从而磨屑较少, 摩擦系数略低。在添加0.01%石墨烯的润滑油中, 不论在何种温度何种织构条件下, 摩擦系数变化不大。其原因是, 在试验过程中石墨烯吸附在摩擦副表面形成了一层保护膜[17-19], 隔离了上下试样的直接接触, 改变了界面状况, 使摩擦系数比较平稳。

图3给出了磨痕的二维轮廓数据。可以看出, 添加石墨烯润滑油的磨痕二维轮廓明显小于PAO4基础油的, 例如在室温添加石墨烯后磨痕的最大深度由3.8 μm降低为2.6 μm, 在60℃磨痕最大深度由14.2 μm降低为2.7 μm。

2.3 磨痕形貌分析

图4给出了2#试样60℃工况下的磨痕光镜照片。从图4可见, 在PAO4润滑油下球冠和平面磨痕较大且颜色较深, 在球冠磨痕区可清晰的划分为磨痕Ⅰ区(白色椭圆圈处)和氧化Ⅱ区(黄色椭圆圈处); 在添加0.01%石墨烯的润滑油中球冠和平面磨痕面积明显减小, 磨痕颜色趋近铜的本体色。对添加石墨烯与未添加石墨烯两种磨痕表面做扫描电镜和能谱分析, 结果如图5a−b所示。可见在PAO4润滑油下磨痕存在较明显的犁沟和黏着磨损, 由于磨痕较深表面微凹坑已被磨平; 添加石墨烯润滑油的磨痕表面细腻平整, 磨痕较浅, 可以看到微凹坑痕迹(白色椭圆圈处), 其内部被细化

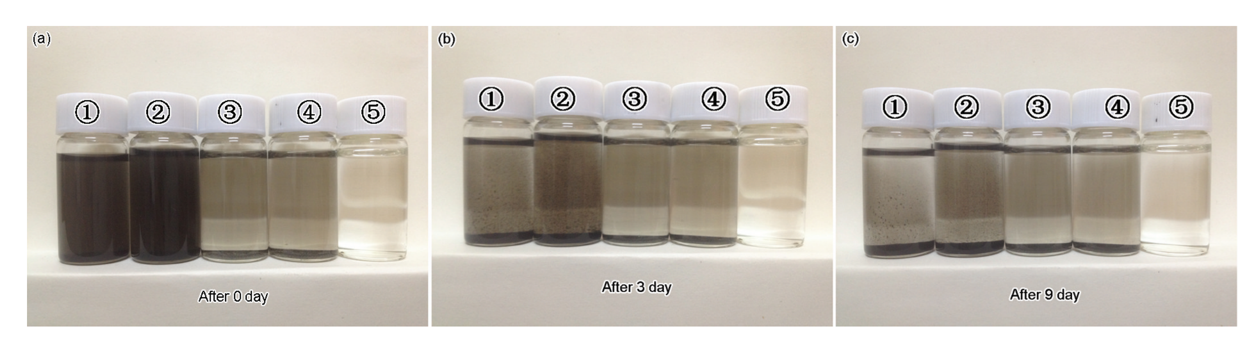


图1 石墨烯的分散性试验

Fig.1 Optical images of dispersion property of the graphene in oil ①-PAO4+0.05%GP, ②-PAO4+0.05%GP+1%SP, ③-PAO4+0.01%GP, ④-PAO4+0.01%GP+1%SP, ⑤-PAO4

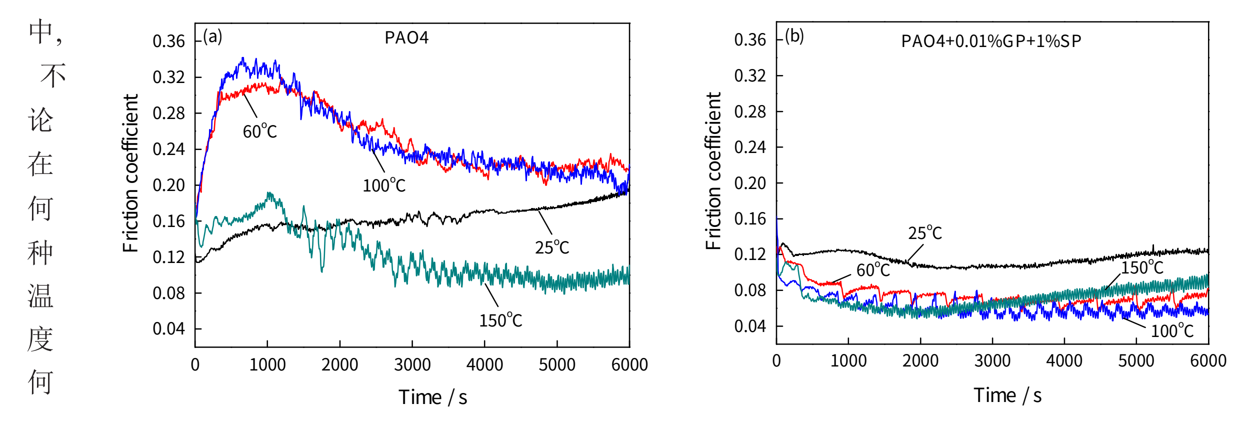


图2 2#试样在不同温度下的摩擦系数

Fig.2 Friction coefficient under varied temperatures for 2# sample

的磨屑填实。图5c-d能谱图显示, 在PAO4润滑油

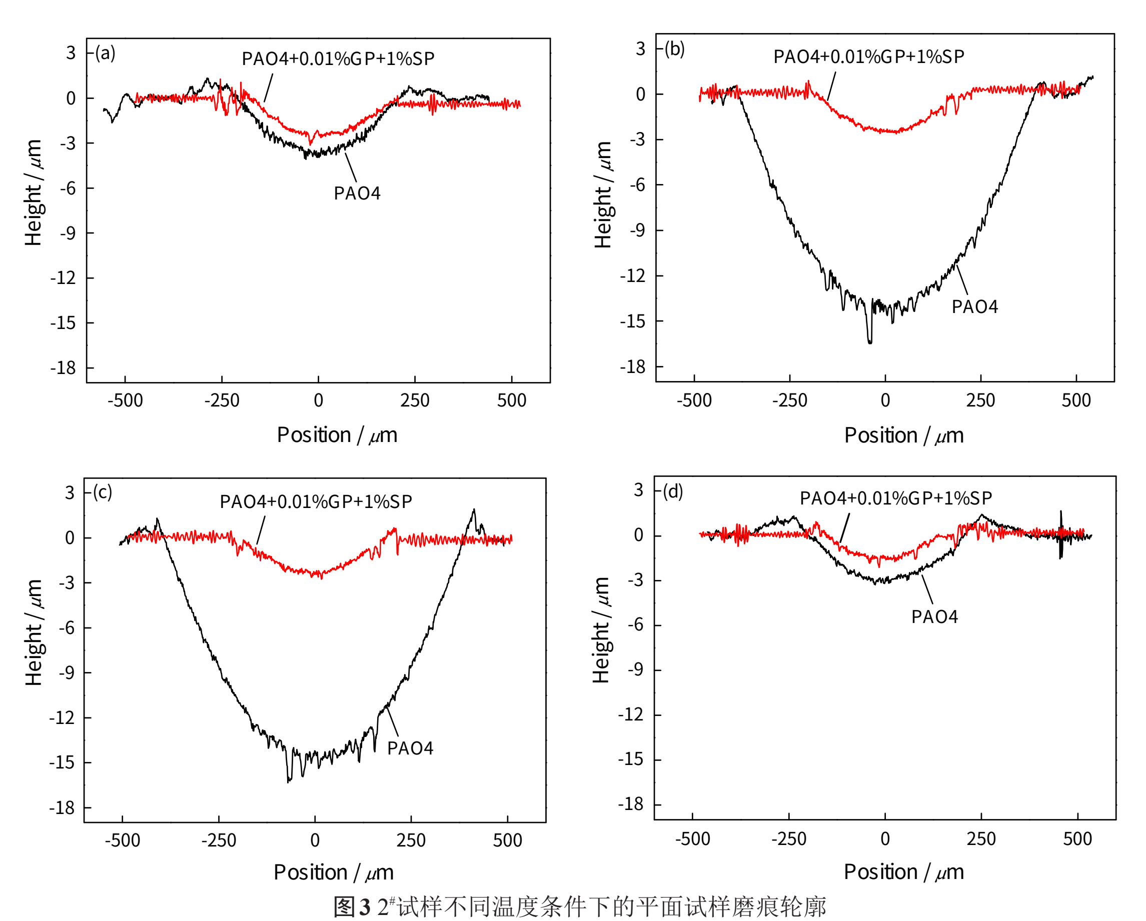


图3 2#试样不同温度条件下的平面试样磨痕轮廓

Fig.3 Cross-section profiles of the worn scar for 2# sample under varied test temperatures, (a) 25℃, (b) 60℃, (c) 100℃, (d) 150℃

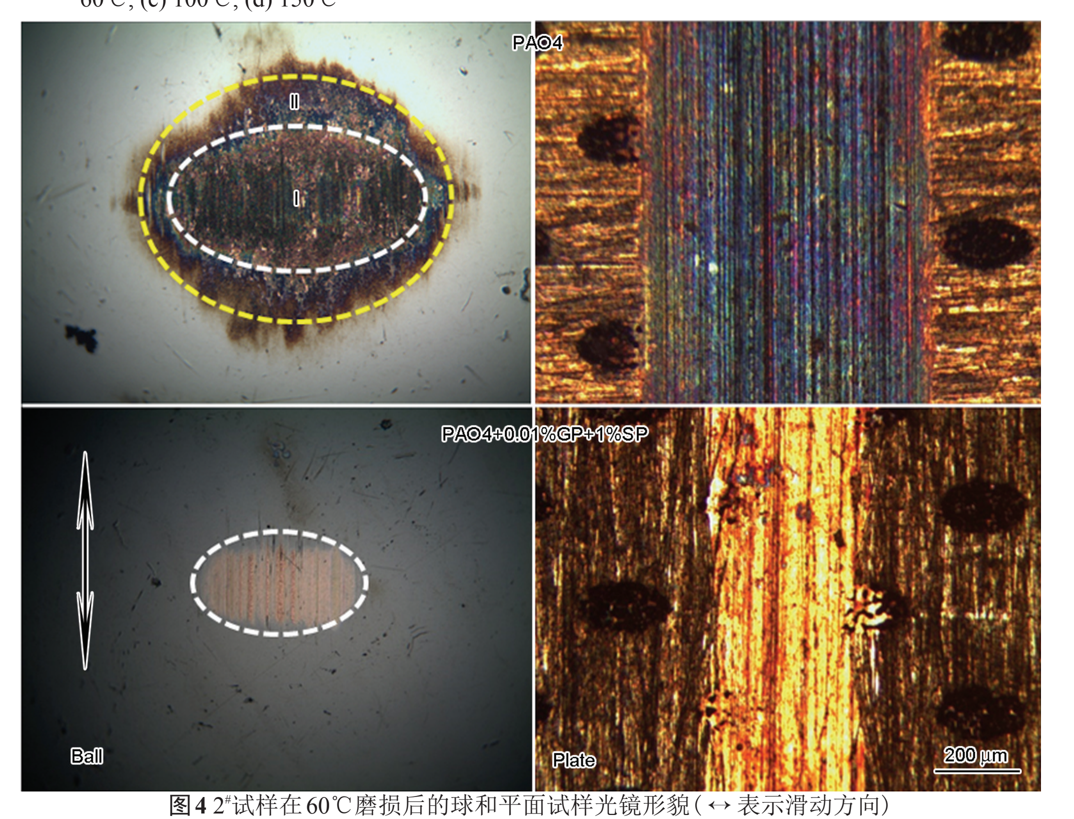


图4 2#试样在60℃磨损后的球和平面试样光镜形貌(↔ 表示滑动方向)

Fig.4 Morphology of the worn scars on balls and plates for 2# sample at 60℃

工况下磨痕表面氧含量较高, 说明存在氧化磨损现象; 而添加石墨烯后磨痕的氧含量很低, 说明添加石墨烯可有效阻止界面的摩擦氧化作用发生。

2.4 织构对摩擦磨损的影响

图6给出了不同面积率织构试样在各个温度下的稳态摩擦系数。图6a显示, 在PAO4基础油条件下, 相对于未处理表面, 3种织构样品摩擦系数在60℃、100℃时明显升高。其原因是, 织构改变了表面的粗糙度, 使接触区因摩擦而发生变化, 加上在此温度下明显的氧化反应, 导致产生较多的磨屑, 使表面微凹坑织构因磨损完全破坏, 未能起到有效的减磨性能; 图6b为润滑油中添加石墨烯的情况。可以看出, 面积率为20%样品的摩擦系数较高, 5%的较低, 0和10%的在两者之间。这可能是由于在摩擦过程中石墨烯在摩擦副表面形成一层吸附膜, 阻碍氧化反应的发生, 大幅度减少了磨屑产生。而表面织构容纳磨屑, 起到了减磨的作用。宏观上, 过多的织构相当于增大了表面粗糙度, 实验结果显示5%样品的摩擦系数最低。试验后对平面试样的磨损率做了分析, 结果列于表2。从表2可以看出, 在25℃和150℃石墨烯添加后对$0^{\#}$、$3^{\#}$磨损率影响不大, $2^{\#}$样品的磨损率降低了40%–60%, 在60℃和100℃添加石墨烯后的磨损率降幅非常明显, 最高可降低95%($2^{\#}$样品)。

3 结　论

1. 以石墨烯作为润滑油添加剂, 以GCr15/青铜

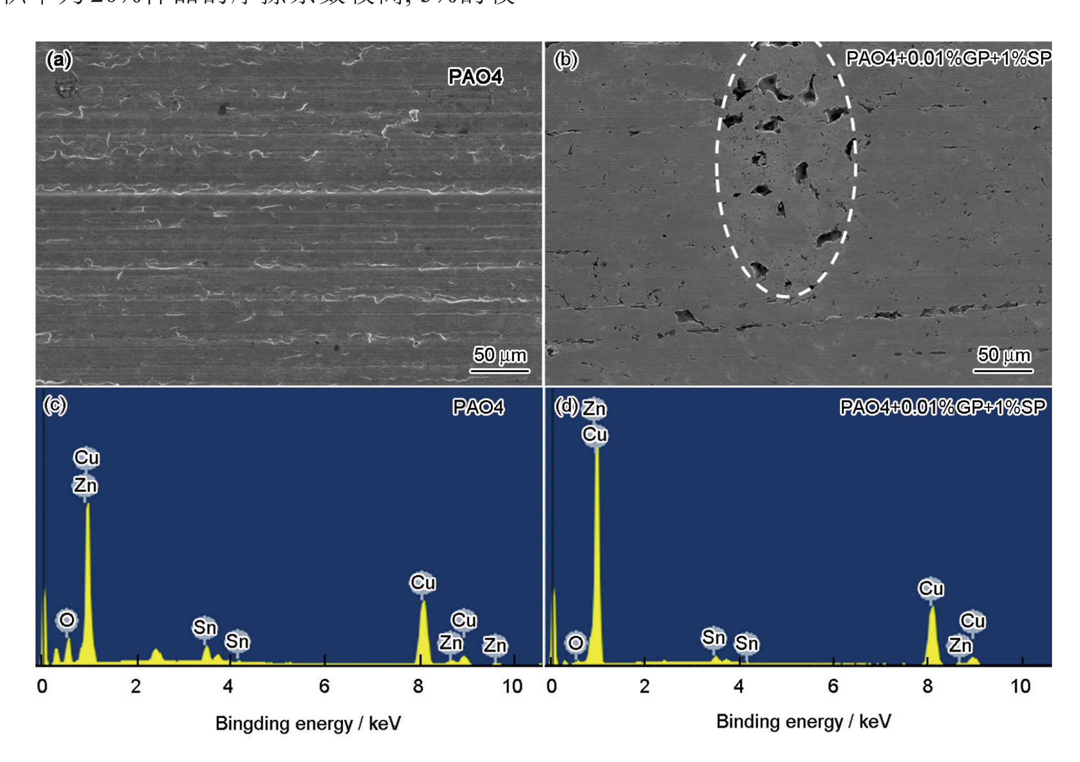


图5 $2^{\#}$试样在60℃的磨痕SEM像和EDS能谱

Fig.5 SEM images and EDS patterns of worn surface for $2^{\#}$ sample at 60℃

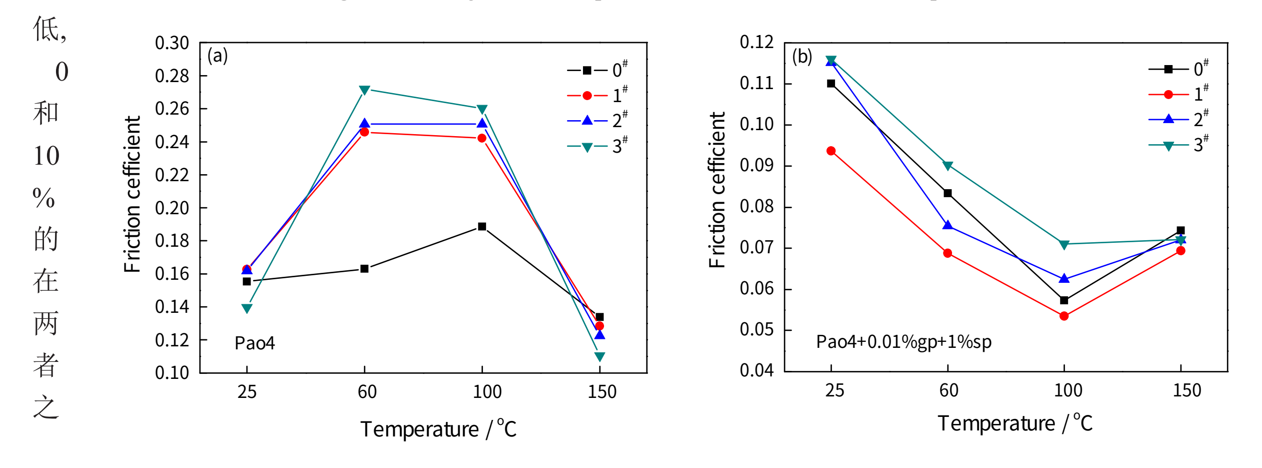


图6 不同表面织构平均摩擦系数对比

Fig.6 Comparison of average friction coefficient of different textured surface

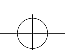


表2 平面试样磨损率

Table 2 Wear rate of the worn plate (μm^3/N·mm)

Sample	25℃		60℃		100℃		150℃	
	PAO	+0.01%GP	PAO	+0.01%GP	PAO	+0.01%GP	PAO	+0.01%GP
0#	39.8	38.1	137.2	40.4	164.4	43.7	65.3	60.7
1#	59.6	31.5	385.3	35.4	387.6	37.2	64.6	61.3
2#	53.3	21.3	394.6	19.04	425.3	24.9	41.9	14.3
3#	46.3	52.1	525.2	55.0	355.9	62.5	56.4	57.5

为摩擦副, Span-80可使石墨烯稳定分散在PAO4润滑油中, 抑制石墨烯的团聚。

2. 石墨烯可改善接触面的摩擦磨损性能, 在60℃和100℃改善效果最为明显, 摩擦系数最大可降低78%, 磨损率最大可降低95%。

3. 在磨屑较少时表面织构可收集磨屑, 起减磨效果; 当磨屑较多表面织构不足以收集时, 其减磨性能大幅度下降。在纯PAO4润滑油条件下磨屑较多, 原始样品(面积率0)的摩擦系数和磨损率表现较低; 在添加石墨烯的PAO4润滑油的条件下磨屑较少, 面积率为5%的试样摩擦系数最低, 10%试样的磨损率最低。

参 考 文 献

1 Diana Berman, Ali Erdemir, Anirudha V. Sumant, Reduced wear and friction enabled by graphene layers on sliding steel surfaces in dry nitrogen, Carbon, **59**, 167(2013)

2 Hee K. Chae, Diana Y. Siberio-Pérez, Jaheon Kim, Yong Bok Go, Mohamed Eddaoudi, Adam J, Matzger, Michael O'Keeffe, Omar M. Yaghi, A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals, Nature, **427**(5), 523(2004)

3 Masukazu Hirata, Takuya Gotou, Shigeo Horiuchi, Masahiro Fujiwara, Michio Ohba, Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles, Carbon, **42**(14), 2929(2004)

4 Claire Berger, Zhimin Song, Tianbo Li, Xuebin Li, Asmerom Y, Ogbazghi, Rui Feng, Zhenting Dai, Alexei N, Marchenkov, Edward H, Conrad, Phillip N. First, and Walt A, de Heer, Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics, Journal of Physical Chemistry B, **108**(52), 19912(2004)

5 Varrla Eswaraiah, Venkataraman Sankaranarayanan, Sundara Ramaprabhu, Graphene-based engine oil nanofluids for tribological applications, ACS Applied Materials & Interfaces, **3**(11), 4221(2011)

6 J. Lin, L. Wang, G. Chen, Modification of graphene platelets and their tribological properties as a lubricant additive, Tribology Letters, **41**(1), 209(2011)

7 ZHANG Wei, ZHU Hongwei, DI Zechao, WANG Kunlin, WU Dehai, Research on preparation and friction properties of graphene by liquid phase exfoliation, Nanotechnology, **8**(1), 5(2011)
(张 伟, 朱宏伟, 狄泽超, 王昆林, 吴德海, 液相法制备石墨烯及其摩擦学性能研究, 纳米科技, **8**(1), 5(2011))

8 TANG Yong, ZHOU Ming, HAN Zhiwu, WAN Zhenping, Recent research on manufacturing technologies of functional surface structure, Journal of Mechanical Engineering, **46**(23), 93(2010)
(汤 勇, 周 明, 韩志武, 万珍平, 表面功能结构制造研究进展, 机械工程学报, **46**(23), 93(2010))

9 I. Etsion, E. Sher, Improving fuel efficiency with laser surface textured piston rings, Tribology International, **42**(4), 542(2009)

10 H. L. Costa, I. M. Hutchings, Hydrodynamic lubrication of textured steel surfaces under reciprocating sliding conditions, Tribology International, **40**(8), 1227(2007)

11 K. Andriy, A. Oyelayo, The effect of laser texturing of steel surfaces and speed-load parameters on the transition of lubrication regime from boundary to hydrodynamic, Tribology Transactions, **47**(2), 299(2004)

12 ZHANG Wenqian, ZHU Hua, MA Chenbo, ZHOU Yuankai, TANG Wei, CFD analysis on hydrodynamic bearing capacity of surface groove texture, Lubrication Engineering, **36**(9), 59(2011)
(张文谦, 朱 华, 马晨波, 周元凯, 唐 玮, 表面凹痕织构动压承载性能的CFD分析, 润滑与密封, **36**(9), 59(2011))

13 Ulrika Pettersson, Staffan Jacobson, Influence of surface texture on boundary lubricated sliding contacts, Tribology International, **36**(11), 857(2003)

14 I. Etsion, State of the art in laser surface texturing, Journal of Tribology, **127**(1), 248(2005)

15 J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, D. Obergfell, S. Roth, C. Girit, A. Zettl, On the roughness of single-andbi-layer graphene membranes, Solid State Communication, **143**(1-2), 101(2007)

16 Dan Li, Marc B Müller, Scott Gilje, Richard B Kaner, Gordon G Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, Nature nanotechnology, **3**(2), 101(2008)

17 Adolfo Senatore, Vincenzo D'Agostino, Vincenzo Petrone, Paolo Ciambelli, Maria Sarno, Graphene Oxide Nanosheets as Effective Friction Modifier for Oil Lubricant: Materials, Methods, and Tribological Results, ISRN Tribology, 425809(2013)

19 H. J. Song, N. Li, Frictional behavior of oxide graphene nanosheets as water-base lubricant additive, Applied Physics A, **105**(4), 827(2011)

20 Jiaxing Wei, Meirong Cai, Feng Zhou, Weimin Liu, Candle Soot as Particular Lubricant Additives, Tribology Letters, **53**(3), 521(2014)

